

DERWENT-ACC-NO: 1973-04202U
DERWENT-WEEK: 197304
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Antioxidant/phosphite stabilising compsn - for
polypropylene etc
prevents oxidative/thermal degradation

PATENT-ASSIGNEE: CIBA GEIGY AG[CIBA]

PRIORITY-DATA: 1971US-0159509 (July 2, 1971)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
DE 2232306 A		N/A
000	N/A	
FR 2145214 A		N/A
000	N/A	

INT-CL (IPC): B01J001/16; C07C069/76 ; C07F009/08 ;
C08F045/58

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2232306A

BASIC-ABSTRACT: Stabilising compsn. consists of (a) an
antioxidant selected from

(1) Q-(CH₂)_w-A, (2) Q-(CH₂)_w-S-(CH₂)_w-COOR" (3)

Q-C_zH_{2z}-COO-C_zH_{2z})-pR"'-(R) 4-

-p (4)

1,3,5-tris-(3-5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-triazin-2,4,6-(
3H,

5H)-trione (in which Q is and A is -CR(COOR")₂ or

-C(COOR")₂-(CH₂)_w-Q; R is H or

1-6C alkyl; R' is 1-6C alkyl; R" is 6-24C alkyl; R"' is a
di-, tri- or

tetra-valent 1-30C aliphatic hydrocarbyl or aliphatic mono-
or di-(thio)ether

gp. w and p are 1,2, 3 or 4 and z is 0,1,2,3,4,5 or 6) and

(b) a phosphite.

TITLE-TERMS:

ANTIOXIDANT PHOSPHITE STABILISED COMPOSITION POLYPROPYLENE
PREVENT OXIDATION
THERMAL DEGRADE

MEMORANDUM

To: Matthew P. McWilliams
From: Jane D. Roberts
Date: February 18, 2003
Re: Translation of French Patent Cited in EPO ISR

French Patent No. 72.23992, Filed 3 July 1972, Lines 1 through 32.

Stabilizers for Organic Materials

The present invention concerns the stabilization of organic materials.

For the most part materials, in particular organic materials like polymers that are used in making a great many articles, have the tendency to deteriorate in a relatively short time, losing a large portion of their qualities. This is principally due to the process of oxidation by oxygen, by ozone or by bleaching and discoloration products, or a deterioration caused by heat. That is why it is usually necessary to use a stabilizer, such as an anti-oxidant, to prolong the duration of use of polymers. But if these additives improve the retention of physical properties of the materials in question, they very often have undesirable secondary effects, producing for example, the appearance of detrimental coloring. The object of the present invention has stabilized compositions capable of improving the properties of resistance to oxidation while completely preventing heated polymers from discoloration due to humidity, detergents or bleaching agents.

The present invention links to stabilizers which comprise a phenolic anti-oxidant, a phosphite and possibly a synergetic co-stabilizer as well as organic materials such as polyolefins, stabilized by means of these products. These stabilizers are particularly effective for polyolefins such as polypropylene, without which there is the usual alteration of color due to the decomposition of phenolic anti-oxydants to steric inhibition in the in the presence of humidity, detergents or bleaching agents.

SA

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : 2.145.214
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : 72.23992
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

①⑤ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②② Date de dépôt 3 juillet 1972, à 15 h 54 mn.
Date de la décision de délivrance..... 22 janvier 1973.
Publication de la délivrance B.O.P.I. - «Listes» n. 7 du 16-2-1973.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.) C 08 k 1/00//C 08 f 29/00, 45/00.

⑦① Déposant : Société dite : CIBA-GEIGY AG., Société par actions, résidant en Suisse.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Jean Casanova, Ingénieur-Conseil.

⑤④ Stabilisants pour matières organiques.

⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
2 juillet 1971, n. 159.509 aux noms de John D. Spivack et Wade H. Brown.*

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15^e)

La présente invention concerne la stabilisation de matières organiques.

La plupart des matières, en particulier les matières organiques comme les polymères qui sont utilisés dans la fabrication de très nombreux articles, ont tendance à se détériorer au bout d'un temps relativement court en perdant une grande partie de leurs qualités. Ceci est principalement dû à des processus d'oxydation par l'oxygène, par l'ozone ou par des produits de blanchiment et de décoloration ou à une détérioration par la chaleur. C'est pourquoi, il est habituellement nécessaire d'utiliser un stabilisant tel qu'un anti-oxydant, pour prolonger la durée d'usage des polymères. Mais si ces additifs améliorent utilement la conservation des propriétés physiques des matières en question, ils ont très souvent des effets secondaires indésirables, provoquant par exemple l'apparition d'une coloration préjudiciable. La présente invention a donc pour objet des compositions stabilisantes capables d'améliorer les propriétés de résistance à l'oxydation et à la chaleur des polymères tout en empêchant l'apparition de colorations gênantes dues à l'humidité, aux détergents ou aux agents de blanchiment.

La présente invention se rapporte à des stabilisants qui comprennent un anti-oxydant phénolique, un phosphite et éventuellement un co-stabilisant synergique ainsi qu'à des matières organiques telles que des polyoléfines, stabilisées au moyen de ces produits. Ces stabilisants se montrent particulièrement efficaces pour les polyoléfines comme le polypropylène sans qu'on observe l'habituelle altération de la couleur due à la décomposition d'anti-oxydants phénoliques à empêchement stérique en présence d'humidifié, de détergents ou d'agents de blanchiment.

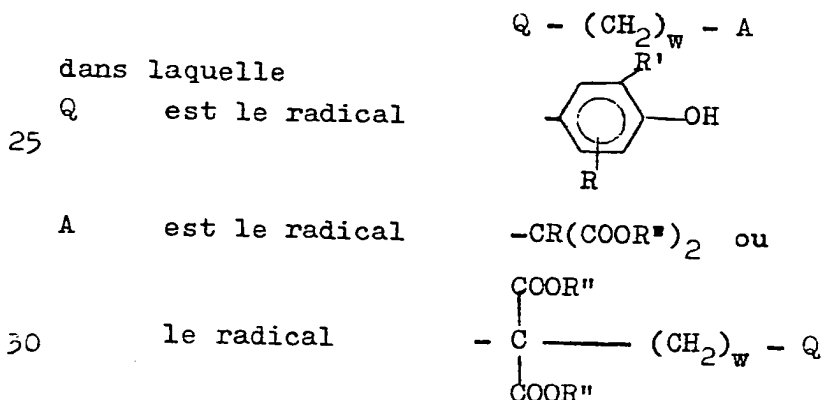
Les produits conformes à l'invention sont utilisables pour protéger les matières organiques ordinairement sujettes à une détérioration par oxydation et sous l'action de chaleur. Ces matières organiques comprennent des substances polymères organiques synthétiques comme les résines vinyliques formées par polymérisation d'halogénures de vinyle ou par copolymérisation d'halogénures de vinyle avec des composés insaturés polymérisables, par exemple des esters

vinyliques, des cétones α,β -insaturées, des aldéhydes α,β -insaturés et des hydrocarbures insaturés comme les butadiènes et le styrène; les poly- α -oléfinés comme le polyéthylène, le polypropylène, le polybutylène, le polyisoprène etc...
 5 ainsi que les copolymères d' α -oléfinés; les polyuréthanes et polyamides comme le polyhexaméthylène-adipamide et la polycaprolactame; les polyesteres comme les téréphtalates de polyéthylène; les polycarbonates; les polyacétals; le polystyrène; l'oxyde de polyéthylène et les copolymères
 10 comme ceux du butadiène et du styrène contenant du polystyrène à haute résistance au choc et ceux formés par copolymérisation de l'acrylonitrile, du butadiène et/ou du styrène.

Les matières qui se prêtent particulièrement bien
 15 à la stabilisation au moyen des produits selon l'invention sont les polyoléfinés et notamment le polypropylène.

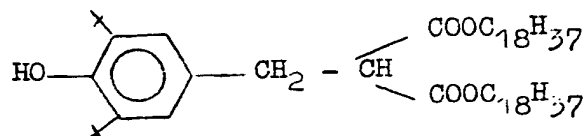
Les anti-oxydants qui peuvent être utilisés en combinaison avec les phosphites sont les suivants :

20 (1) Composés phénoliques répondant à la formule générale



R est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
 35 R' est un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
 R'' est un groupe alkyle ayant de 6 à 24 atomes de carbone et
 w est un nombre entier de 1 à 4.

Des exemples de ces composés phénoliques sont ceux qui répondent à la formule



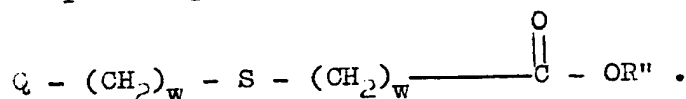
5 notamment le (3-t-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyl)-malonate de di-n-octadécyle,

1'α-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyl)-malonate de di-n-octadécyle qui est décrit dans le brevet néerlandais N° 6 71199 en date du 19 février 1968,

10 1'α,α'-bis-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyl)-malonate de di n-octadécyle qui est décrit dans le brevet néerlandais N° 6 803 498 du 18 septembre 1968.

2) Composés phénoliques répondant à la formule générale

15



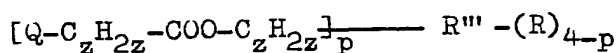
Des exemples de ces composés sont :

le (3,5-diméthyl-4-hydroxybenzylthio)-acétate d'octadécyle et

20 le (3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylthio)-propionate de dodécyle.

3) Composés phénoliques répondant à la formule

25



dans laquelle

p est un nombre entier de 1 à 4,

z est un nombre entier de 0 à 6 et

30 R''' est un radical divalent, trivalent ou tétravalent qui est un reste d'hydrocarbure aliphatique ayant de 1 à 30 atomes de carbone, d'un mono ou dithio-éther aliphatique ayant de 1 à 30 atomes de carbone, ou d'un mono ou diéther aliphatique ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

35 Des exemples de ce type de composés phénoliques sont :

SOUS-GROUPE I

3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)-propionate de n-octadécyle,

3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylacétate de n-octadécyle,

- 3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)-propionate de néo-dodécyle,
 β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate de dodécyle,
 α -(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphényl)-isobutyrate d'éthyle,
 5 α -(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphényl)isobutyrate d'octadécyle,
 α -(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphényl)-propionate d'octadécyle.

SOUS-GROUPE II

- 10 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-(n-octylthio)-éthyle,
 3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-phénylacétate de 2-(n-octylthio)-éthyle,
 3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-phénylacétate de 2-(n-octadécylthio)éthyle,
 15 3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-benzoate de 2-(n-octadécylthio)-éthyle,
 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-(2-hydroxyéthylthio)éthyle,
 bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-phényl)acétate de 2,2'-thiodiéthanol,
 20 bis-[3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-phényl)propionate] de diéthyl-glycol,
 3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate de 2-(n-octadécylthio)éthyle,
 bis-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate de 2,2'-thiodiéthanol.

25

SOUS-GROUPE III

- bis-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de 1,2-propylène-glycol,
 bis-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-phényl)propionate] d'éthylène-glycol,
 30 bis-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de néopentylglycol,
 bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylacétate) d'éthylène-glycol,
 1-n-octadécanoate et 2,3-bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylacétate) du glycérol,
 35 tétrakis-2-2-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate de pentaérythritol,
 tris-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate de 1,1,1-triméthylol,
 tris-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de 1,2,3-butanetriol,

bis[(3',5'-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de
1,6-n-hexanediol.

Les esters phénoliques des sous-groupes I, II et III
qu'on vient de citer sont décrits d'une façon plus détaillée
5 respectivement dans les brevets américains N° 3 330 859,
n° 3 441 575 et N° 3 644 482.

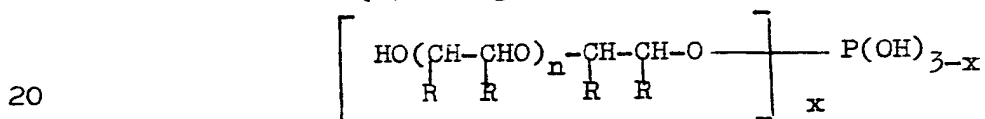
4) la 1,3,5-tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-s-
triazine-2,4,6(1H, 3H, 5H)-trione.

10

Des phosphites organiques très divers peuvent être
utilisés pour être associés aux anti-oxydants phénoliques
que l'on vient de mentionner afin de constituer les
stabilisants conformes à l'invention. Des exemples des
15 phosphites utilisables sont les suivants :

(1) Monophosphites.

(a) Phosphites d'hydroxyalkyles



dans laquelle

R est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de

1 à 6 atomes de carbone, de préférence le groupe méthyle,

25 x est égal à 2 ou 3 et

n est un nombre entier de 0 à 30, de préférence de 0 à 10,
par exemple, le phosphite de tris(2-hydroxyéthyle),

le phosphite de tris(dipropylène-glycol),

le phosphite de bis(dipropylène-glycol),

30 le phosphite de tris(polyéthylène-glycol 400) ,

le phosphite de tris(polytétraméthylène-
glycol).

(b) phosphites d'alkyles

par exemple, le phosphite de tributyle,

35 le phosphite de trihexyle,

le phosphite de trioctyle,

le phosphite de tridécyle,

le phosphite de trilauryle,

le phosphite de trimyristyle,

40 le phosphite de trioctadécyle,

le phosphite de dilauryle,
le phosphite de dihexadécyle,
le phosphite de dioctadécyle.

(c) Phosphites d'aryles

5 par exemple le phosphite de triphényle,
le phosphite de diphényle,
le phosphite de trioctylphényle,
le phosphite de dioctylphényle,
le phosphite de trivinylphényle,
10 le phosphite de divinylphényle,
le phosphite de tridodécylphényle,
le phosphite de didodécylphényle,
le phosphite de trioctadécylphényle,
le phosphite de dioctadécylphényle,
15 le phosphite de tris(nonylphényle),

(d) Phosphites mixtes d'alkyle et d'aryle

par exemple le phosphite de décyle et de diphényle,
le phosphite de didécyle et de phényle,
le phosphite de dodécyle et de phényle,
20 le phosphite de didodécyle et de phényle,
le phosphite d'octadécyle et de diphényle,
le phosphite de dioctadécyle et de phényle,
le phosphite de bis(nonylphényle) et de décyle,
le phosphite de didécyle et de nonylphényle,
25 le phosphite de bis(octylphényle) et d'octadécyle.

(e) Trithiophosphites de trialkyles

par exemple trithiophosphite de trilauryle,
trithiophosphite de trioctadécyle.

(f) Divers.

30 par exemple, phosphite de tris(lauryl-2-thioéthyle).

2.- Diphosphites.

Diphosphite de tétrakis (nonylphényl)polypropylène-
glycol 425,

35 Diphosphite de tétrakis octadécyl-polyéthylène-
glycol 400,

Diphosphite de tétrakis décyl-hexaméthylène-1,6-diol,

Diphosphite de tétrakis dodécyl-éthylène-glycol,

Tétrathio-disphosphite de tétrakis dodécyl-tripropylène-
glycol,

glycol, Diphosphite de bis-néopentyl-glycol et triéthylène-

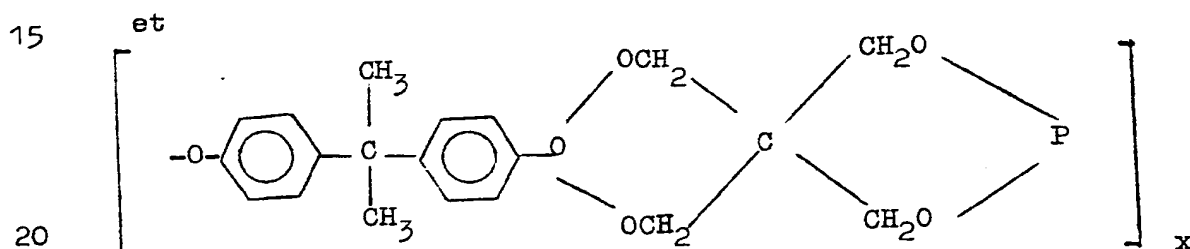
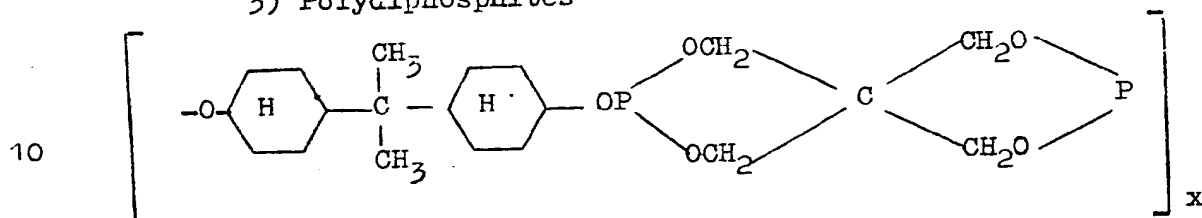
Diphosphite de diisododécyl-pentaerythritol,

Diphosphite de ditétradécyl-pentaerythritol,

1,4-cyclohexanediméthylène-phosphite de bis-

5 (néopentyl-glycol).

3) Polydiphosphites

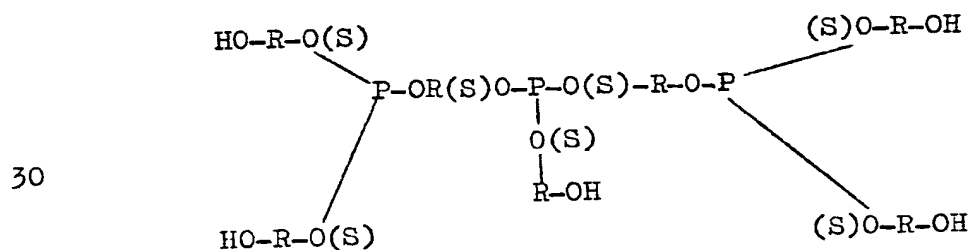


x étant un nombre de 2 à 10.

4) Triphosphites.

Triphosphites d'heptakis-alkylène-glycols

25



35

Triphosphite d'heptakis-propylène-glycol,
 triphosphite d'heptakis-éthylène-glycol,
 triphosphite d'heptakis-tétraméthylène-glycol,
 triphosphite d'heptakis-dipropylène-glycol,
 triphosphite d'heptakis-cyclohexane-diméthanol,
 triphosphite d'heptakis-polypropylène-glycol 425,
 triphosphite d'heptakis-hexaméthylène-1,6-diol,

40

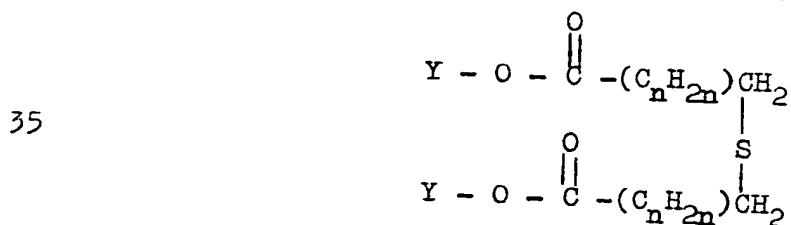
triphosphite d'heptakis-1,9-nonane-diol et
triphosphite d'heptakis-1,2-octadécane-diol.

Les anti-oxydants et phosphites selon l'invention sont généralement utilisés dans une proportion de 0,005 à 5 % environ par rapport au poids de la composition à stabiliser. On utilise, de préférence, une proportion comprise entre 0,05 et 2 % environ pour chacun des additifs et mieux encore voisine de 0,1 % environ pour chacun des additifs. Le rapport de l'anti-oxydant au phosphite est compris entre 1 : 1000 et 1000 : 1 pour une composition de stabilisant formulée à l'état pur ou en solution à ajouter à un substrat. Le rapport de l'anti-oxydant au phosphite est de préférence compris entre 1 : 40 et 40 : 1, notamment entre 1 : 10 et 10 : 1.

Les composés que l'on vient de décrire peuvent être incorporés dans la substance polymère au cours des opérations de traitements de transformation habituelles, par exemple par broyage à chaud, la composition étant ensuite extrudée, comprimée, laminée ou etc... pour être mise sous forme de pellicules, fibres, filaments, sphères creuses etc... L'effet stabilisant à la chaleur de ces composés protège avantageusement le polymère contre une détérioration au cours de ces traitements aux températures élevées mises généralement en jeu.

Les stabilisants utilisés dans la présente invention peuvent être également associés à d'autres stabilisants ou additifs. Comme co-stabilisants ou agents exerçant un effet de synergie, on peut notamment utiliser le β -thio-dipropionate de dilauryle et le β -thio-dipropionate de distéaryle.

La formule suivante représente les co-stabilisants qu'il est dans certains cas très intéressant d'associer aux anti-oxydants et phosphites énumérés ci-dessus :



dans cette formule, Y est un groupe alkyle ayant de 6 à 24 atomes de carbone et n est un nombre entier de 1 à 6. Ces stabilisants sont utilisés dans une proportion de 0,01 à 2 %, de préférence

de 0,1 à 1 %, par rapport au poids de la matière organique.

On peut également incorporer dans les compositions, en plus des stabilisants selon l'invention, d'autres anti-oxydants, des anti-ozonants, stabilisants à la chaleur, agents absorbant les rayons ultraviolets, matières tinctoriales et colorantes, pigments, agents de chélation des métaux, etc...

Parmi les autres additifs utilisables de façon générale dans les compositions selon l'invention mais qui n'ont pratiquement aucun effet sur l'apparition d'une coloration, on peut citer les tampons comme le stéarate de calcium, le stéarate de zinc etc...

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans en limiter aucunement la portée; les pourcentages s'y entendent en poids.

15 EXEMPLE 1 :

On prépare deux échantillons d'une composition de polypropylène avec un polypropylène ne contenant pas de stabilisant. Dans le premier échantillon, le polypropylène est délayé avec 0,5 % de tétrakis-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de pentaérythritol; dans le second échantillon on ajoute en plus 0,5 % de triphosphite de pentol. On transforme les échantillons en plaques de 2,3 mm d'épaisseur par moulage par injection à 230°C. On soumet ensuite les deux échantillons à 88°C à une composition détergente du commerce pour le lavage de la vaisselle, qui comprend les constituants suivants :

	Tripolyphosphate de sodium	45 %
	Sulfate de sodium	20 %
30	Métasilicate de sodium (anhydre)	23 %
	Carbonate de sodium	8 %
	"Triton CF54" (surfactif qui est un produit d'addition polyéthoxylé)	2 %
	Acide trichloro-isocyanurique	2 %
	et dichloro-isocyanurate mono-	
35	potassique	
		<hr/> 100 %

Au bout de 2 semaines, on observe que le premier échantillon de polypropylène s'est coloré : il a pris une teinte jaune foncé. Le second échantillon qui contenait

du triphosphite de pentol ne présente qu'une très légère coloration.

On obtient des résultats sensiblement analogues quand, dans les expériences ci-dessus, on utilise l'anti-
5 oxydant et le phosphite dans les proportions de 0,05 % et 2 % par rapport au substrat.

EXEMPLES 2 à 5 :

En opérant comme décrit dans l'exemple 1, on prépare divers échantillons de polypropylène. Dans chacun des
10 échantillons, on incorpore la composition stabilisante des additifs suivants :

0,36 % de tétrakis-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)-
propionate] de pentaérythritol

0,46 % de thiodipropionate de distéaryle

15 0,36 % de stéarate de calcium.

On ajoute en outre à chacun des échantillons un phosphite qui est indiqué ci-dessous, avec l'altération de couleur observée.

20	<u>Exemples</u>	(*) Coloration Hunter L-3b	
		avant l'ex-	au bout de
		position	2 semaines
	2) 0,5 % de 1,4-cyclohexanediméthylène-phosphite de bis-(néopentyl-glycol)	79	72
25	3) 0,5 % de phosphite de diphényle et isodécyle	77	71
	4) 0,5 % de phosphite de trilauryle	78	60
	5) 0,5 % de diphosphite de di-stéaryle et pentaérythritol	70	42
30	Composition stabilisante indiquée ci-dessus	75	22

* La "coloration Hunter L3b" est une mesure du degré de jaunissement d'un échantillon.
35 Plus les valeurs sont faibles, plus le jaunissement est important.

EXEMPLES 6 à 9 :

On prépare des compositions aqueuses comprenant les constituants suivants :

4,0 % de la composition détergente pour laver la
vaisselle de l'exemple 1,

- 4,0 % de thiodipropionate de distéaryle,
4,0 % de stéarate de calcium,
5 4,0 % d'anti-oxydant,
4,0 % de phosphite.

Le tableau suivant indique l'anti-oxydant et le
phosphite particuliers utilisés ainsi que les colorations
observées après un séjour dans un bocal en verre à la
10 température ordinaire pendant le temps indiqué.

		1 jour	4 jours	4 semaines
6)	Tétrakis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate]-de pentaérythritol			
	Triphosphite de pentol	jaune clair	jaune clair	jaune clair
15	Pas de phosphite	brun-jaune foncé	vert foncé	vert foncé
7)	β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle	légèrement vert	légèrement vert	légèrement jaune
	Triphosphite de pentol			
20	Pas de phosphite	jaune clair	vert foncé	vert moyen
8)	1,3,5-Tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-s-triazine 2,4,6(1H, 3H, 5H)-trione			
	Triphosphite de pentol	blanc	blanc	légèrement gris brun
25	Pas de phosphite	légèrement jaune	vert-bleu foncé	bleu foncé
9)	Tétrakis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate]-de pentaérythritol			
30	Phosphite de tris-(nonyl-phényle)	vert moyen	vert moyen	légèrement gris-brun

Les compositions de polymères préparées d'une façon
analogue à celles décrites dans l'exemple 1 mais en utilisant
du nylon-6,6 (polyamide), un polyacétal, un polyéthylène ou un
35 caoutchouc SBR sont également bien protégées contre une
altération de leur teinte lors d'une exposition à l'humidité,
aux détergents ou aux agents de blanchiment, quand on les
protège avec une composition stabilisante conforme à
l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Composition stabilisante qui comprend :

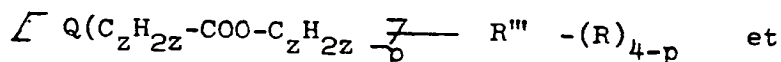
(a) un antioxydant choisi parmi :

5

(1) des composés de formule $Q-(CH_2)_w-A$

(2) des composés de formule $Q-(CH_2)_w-S-(CH_2)_w-COOR''$

(3) des composés de formule

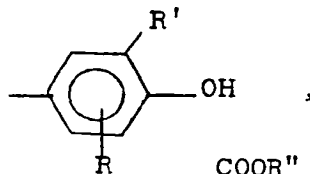


10

(4) la 1,3,5-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-
s-triazine-2,4,6(1H, 3H, 5H)trione,

Q représentant un radical

15



A un radical $-CR(COOR'')_2$ ou $-\overset{\overset{COOR''}{|}}{\underset{\underset{COOR''}{|}}{C}}-(CH_2)_w-Q$

20 R un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

R' un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

R'' un groupe alkyle ayant de 6 à 24 atomes de carbone,

25 R''' un radical divalent, trivalent ou tétravalent, choisi parmi les restes d'hydrocarbures aliphatiques ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de mono- ou di-thioéthers aliphatiques ayant de 1 à 30 atomes de carbone et de mono- et di-éthers aliphatiques ayant de 1 à 30 atomes de carbone,

30 w un nombre entier de 1 à 4,

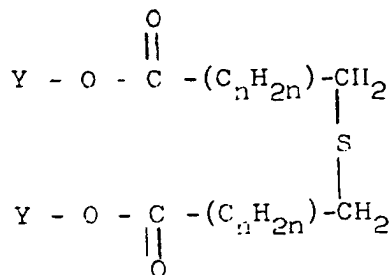
z un nombre entier de 0 à 6 et

p un nombre entier de 1 à 4

et (b) un phosphite.

35 2.- Composition stabilisante selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un co-stabilisant de formule

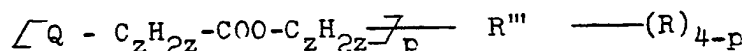
5



dans laquelle Y est un groupe alkyle ayant de 6 à 24 atomes de carbone et n un nombre entier de 1 à 6.

10

3.- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle comprend un anti-oxydant de formule



15 et un phosphite, le rapport de l'anti-oxydant au phosphite étant compris entre 1/40 et 40/1.

4.- Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'anti-oxydant est choisi parmi :

le tétrakis- $\text{[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-}$
20 $\text{phényl)propionate}]$ de pentaérythritol,

le β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)-
propionate d'octadécyle et

la 1,3,5-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-s-
triazine 2,4,6(1H, 3H, 5H)-trione.

25

5.- Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le phosphite est choisi parmi le triphosphite de pentol, le 1,4-cyclohexanediméthylène-phosphite de bis(néopentyl-glycol), le phosphite de diphényle et isodécyle et le phosphite de tris(nonylphényle).

30

6.- Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comprend du tétrakis- $\text{[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate}]$ de pentaérythritol et du triphosphite de pentol.

7.- Composition selon la revendication 1,
35 caractérisée par le fait qu'elle comprend du tétrakis- $\text{[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate}]$ de pentaérythritol, du triphosphite de pentol et du thiodipropionate de dilauryle ou du thiodipropionate de distéaryle.

8.- Composition selon la revendication 1,

caractérisée par le fait qu'elle comprend du β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)-propionate d'octadécyle et du triphosphite de pentol.

- 9.- Composition selon la revendication 1,
5 caractérisée par le fait qu'elle comprend du β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)-propionate d'octadécyle, du triphosphite de pentol et du thiodipropionate de dilauryle ou du thiodipropionate de distéaryle.

- 10.- Composition selon la revendication 1,
10 caractérisée par le fait qu'elle comprend du tétrakis- $\sqrt[3]{3}$ -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate de pentaérythritol et du 1,4-cyclohexanediméthylène-phosphite de bis(neopentyl-glycol)

- 11.- Composition selon la revendication 1,
caractérisée par le fait qu'elle comprend du tétrakis- $\sqrt[3]{3}$ -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)-propionate de pentaérythritol,
15 du 1,4-cyclohexanediméthylène-phosphite de bis(neopentyl-glycol) et du thiodipropionate de dilauryle ou du thiodipropionate de distéaryle.

- 12.- Composition selon la revendication 1,
20 caractérisée par le fait qu'elle comprend du tétrakis- $\sqrt[3]{3}$ -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate de pentaérythritol et du phosphite de diphenyle et isodécyle.

- 13.- Composition selon la revendication 1,
caractérisée par le fait qu'elle comprend du tétrakis- $\sqrt[3]{3}$ -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate de pentaérythritol,
25 du phosphite de diphenyle et isodécyle et du dilaurylthiodipropionate de dilauryle ou du thiodipropionate de distéaryle.

- 14.- Composition comprenant une matière organique sujette à se dégrader par oxydation et par l'action
30 de la chaleur, notamment une polyoléfine et en particulier du polypropylène, et un stabilisant selon l'une quelconque des revendications précédentes.

- 15.- Procédé de protection contre les altérations de couleur de compositions de polyoléfines stabilisées avec
35 un anti-oxydant choisi parmi ceux qui ont été spécifiés dans la revendication 1, procédé caractérisé par le fait qu'on ajoute un phosphite à ces compositions.

- 16.- Procédé selon la revendication 15,
caractérisé par le fait que l'anti-oxydant est choisi parmi :
40 le tétrakis- $\sqrt[3]{3}$ -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate

de pentaérytritol,

le β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)proprionate d'octadécyle

et la 1,3,5-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-s-triazine-
2,4,6(1H, 3H, 5H)-trione,

5 et le phosphite est choisi parmi :

le phosphite de pentol,

le 1,4-cyclohexanediméthylène-phosphite de bis(néopentyl-
glycol),

le phosphite de diphényle et isodécyle et

10 le phosphite de tris(nonylphényle)